

بررسی روش‌های تولید گاز طبیعی از مخازن هیدرات‌های گازی

مطهره وارث^۱، آرش کامران پیرزمان^{۲*}، امیر حسین محمدی^۳ و^۴

^۱مطهره وارث، مازندران - دانشگاه علم و صنعت ایران - پردیس بهشهر - گروه مهندسی شیمی
^۲آرش کامران پیرزمان، مازندران - دانشگاه علم و صنعت ایران - پردیس بهشهر - گروه مهندسی شیمی

^۳امیر حسین محمدی، پاریس - دانشگاه پاریس

^۴امیر حسین محمدی، افریقای جنوبی - دوربان - دانشگاه کوازولو - ناتال - گروه مهندسی شیمی - مرکز تحقیقات ترمو دینامیک

چکیده

یکی از روش‌های موثر تولید گاز طبیعی تجزیه هیدرات گازی موجود در مخازن می‌باشد. سه روش مرسوم برای تجزیه هیدرات‌های گازی وجود دارد. این سه روش شامل کاهش فشار، تحریک گرمایی و تزریق مواد بازدارنده می‌باشند. در این مقاله این سه روش مورد ارزیابی قرار گرفته است. یکی از جدیدترین روش‌ها جایگزینی متان با گاز کربن دی‌اکسید در بلورهای هیدرات می‌باشد که علاوه بر بازیابی گاز متان باعث حذف گاز مضر گاز کربن دی‌اکسید می‌شود. سپس با استفاده از شرایط ترمودینامیکی و نمودار فاز به بررسی تجزیه هیدرات توسط این سه روش پرداخته‌ایم. همچنین مدل‌های ارائه شده بر مبنای سه پدیده انتقال حرارت، جریان سیال و سنتیک تجزیه هیدرات و مطالعات اقتصادی بر اساس این مدل‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به این بررسی‌های اقتصادی هیدراتی که از لحاظ دما و فشار به مرز فاز نزدیک‌تر و سطح بیشتری داشته باشند برای تجزیه اقتصادی‌تر هستند. همچنین این مطالعات نشان می‌دهد که روش کاهش فشار از دو روش دیگر اقتصادی‌تر بوده ولی محققان برای بالا بردن بازده تجزیه هیدرات به دنبال ترکیب روش‌های کاهش فشار و تحریک حرارتی می‌باشند.

کلمات کلیدی

بازیابی گاز طبیعی - تجزیه هیدرات - مدل‌های تجزیه هیدرات - بررسی اقتصادی

۱- مقدمه

کشورهایی نظیر روسیه، آمریکا، کانادا، هلند، الجزایر و اندونزی نزدیک به ۶۰ درصد از گاز طبیعی دنیا را تولید می‌کنند. نمودارهای افت (Decline Curve) از اواخر دهه ۹۰ در کشورهای آمریکا، روسیه و کانادا به پایداری رسیده‌اند در حالی که بسیاری از مخازن خاورمیانه در مراحل توسعه هستند [۱]. امروزه اکتشاف و بهره‌برداری از گاز طبیعی موجود در منابع غیر معمول با توجه به حجم بسیار زیاد گاز موجود این مخازن مورد توجه قرار گرفته است. از این منابع غیر معمول گازی می‌توان به متان موجود در بسترهای زغال‌سنگی (Coal Bed Methane)، مخازن گازی به هم فشرده (Tight Gas Reservoirs) و هیدرات‌های گاز طبیعی (Natural Gas Hydrate) اشاره کرد. ذخایر هیدرات منابع بسیار عظیمی هستند که اگر ۱۵ درصد از آن مورد استفاده قرار گیرد انرژی حدود ۲۰۰ سال را تامین می‌کند [۲]. شکل شماره ۱ توزیع ذخایر هیدرات را در جهان نشان می‌دهد.

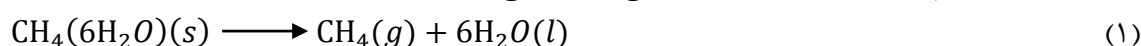


شکل ۱: توزیع مخازن کشف شده هیدرات روی کره زمین [۲]

هیدرات‌ها ترکیبات مولکولی هستند که پیوند بین مولکول‌های آب نیروی هیدروژنی و پیوند حفرات بین مولکول‌های آب نیروی واندروالسی است. در صورت وجود شرایط مناسب مثل فشار بالا و دمای پایین این ترکیبات تشکیل می‌شوند. از جمله ساختارهای این ترکیبات می‌توان به آبکس‌های ملکولی (Molecular Sieves)، کمپلکس‌های کانالیزه (Channel Complexes)، کمپلکس‌های لایه‌ای (Layered Complexes)، ملکول در بر گرفته شده (Inclusion Molecule)، کمپلکس‌های پلیمری خطی (Linear Polymeric Complexes) و کلاتریت اشاره کرد [۳]. هیدرات‌های گازی که بیشتر در بستر دریاها تشکیل می‌شوند، عمدتاً از نوع هیدرات متان هستند. این ماده که از آن به عنوان یخ شعله‌ور یاد می‌شود، دارای مقدار بسیار زیادی گاز متان و مکان تشکیل آن معمولاً رسوب کف اقیانوس‌ها و مناطق قطبی همیشه منجمد است. این مواد به طور طبیعی در دما و فشار محیط رسوبات کف اقیانوس دما و در مناطق با عمق بیش از ۵۰۰ متر تشکیل می‌شود. در این فشار و در دماهایی بالاتر از دمای پایدار یخ، هیدرات‌های گازی کاملاً پایدار است. همچنین در مناطق همیشه منجمد قطبی، این ماده به صورت ترکیب با یخ‌های محیط، به مقدار زیادی یافت می‌شود [۴]. برای استفاده از انرژی این ترکیبات نهفته در زمین باید آنها را از حالت جامد به حالت سیال تبدیل کرد. تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. که در این مطالعه ما به بررسی این روش‌ها می‌پردازیم.

۲- روش های تولید گاز طبیعی از مخازن هیدرات

با توجه به جامد بودن ذخایر هیدرات طبیعی محققان به دنبال راه کارهای موثری جهت استفاده از این منابع طبیعی هستند. بهترین و کارآمدترین این روش، تجزیه هیدرات های جامد و سیال شدن آن به ترکیبات گاز و آب است. در این حالت موضوعاتی چون تراوایی، تخلخل و درجه اشباع بسیار مهم می باشد. در حالت کلی می توان تجزیه هیدرات به گاز متان، که بخش عمده گاز به دام افتاده در ذخایر هیدرات طبیعی را شامل می شود، به صورت زیر در نظر گرفت:



تا به امروز سه روش برای بدست آوردن گاز طبیعی وجود دارد. (۱) کاهش فشار (Depressurization): حفر چاه در ناحیه پایدار هیدرات و استخراج گاز آزاد این ناحیه که باعث کاهش فشار مخزن و تخریب و تجزیه ترکیبات هیدرات را به همراه دارد. (۲) تحریک حرارتی (Thermal Stimulation): یک منبع گرما را به ناحیه پایدار اعمال می کنند. در نتیجه افزایش درجه حرارت تجزیه هیدرات را به دنبال دارد. (۳) تزریق مواد بازدارنده (Inhibitor Injection): با تزریق این مواد به مخزن و قرار گرفتن آنها در کنار هیدرات باعث تجزیه می شوند. یک روش جدید جایگزینی متان به وسیله گاز کربن دی اکسید در داخل هیدرات است که آزاد شدن گاز متان را به همراه دارد. در حالت کلی این روش را می توان زیر مجموعه روش سوم دانست.

۲-۱- فرآیند کاهش فشار

در شکل شماره ۲ روش کاهش فشار نشان داده شده است که حفاری از پوشش یک مخزن هیدرات به گاز آزاد وارد شده و باعث استخراج گاز آزاد این منطقه می شود. در این حال کاهش فشار مخزن را به دنبال داشته و این کاهش توسط گاز حاصل از تجزیه هیدرات جبران می شود. این روش تنها روشی است که به مرحله تجاری درآمده است. با این وجود محققان به دنبال روش های ترکیبی از آن همراه با سایر روش ها هستند.

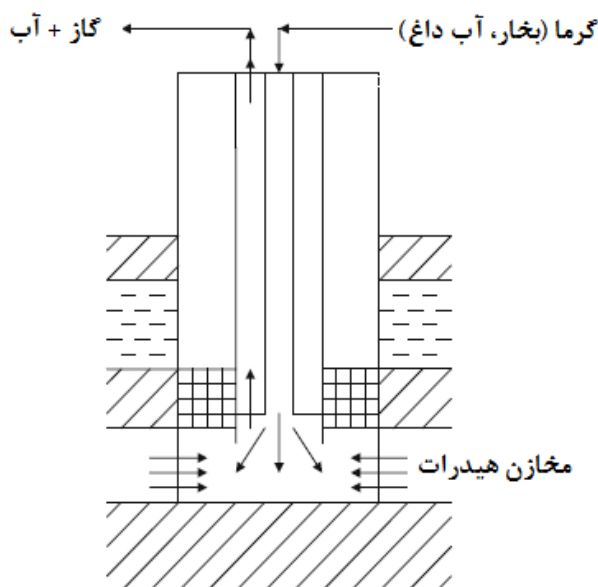


شکل ۲: تولید گاز از مخزن هیدرات با استفاده از روش کاهش فشار

۲-۲- فرآیند تحریک حرارتی

در این روش به وسیله افزایش درجه حرارت در ناحیه هیدرات باعث تجزیه این ترکیبات می‌شوند. این افزایش درجه حرارت می‌تواند به وسیله یک منبع حرارتی صورت گیرد. از جمله منابع گرما می‌توان به بخار و آب داغ به صورت مستقیم یا ابزارآلات صوتی و الکتریکی به صورت غیر مستقیم اشاره کرد. در یک روش ساده می‌توان بخار یا آب داغ را با استفاده از چاه حفر شده به داخل مخزن پمپ کرده و این گرما متان موجود در هیدرات را آزاد کند. این متان آزاد شده می‌تواند به وسیله یک چاه دیگر به سطح زمین انتقال یابد [۵]. شکل شماره ۳ نشان دهنده این روش است.

Cranganu در مدل خود یک چاه با فضای سه حلقوی را پیشنهاد داد. از فضای وسط چاه برای رساندن سوخت به محفظه احتراق استفاده کرد. وجود شیرهای خودکار که فرمان باز یا بسته بودن را از حسگرهایی می‌گیرند، این ارتباط را کنترل می‌کنند. از دو فضای باقی‌مانده گازهای حاصل از احتراق و گاز طبیعی آزاد شده خارج می‌شوند [۶]. روش تحریک حرارتی در عین کارایی دارای معایبی است. اولاً بخش عظیمی از گرمای اعمال شده در طول مسیر از بین می‌رود. دوماً همانطور که اشاره شد دو چاه باید برای این منظور حفر شود فاصله این دو چاه و تعداد آن‌ها وابسته به عوامل متعددی است. برای مثال اگر تخلخل هیدرات کمتر از ۱۵ درصد باشد گاز استخراج شده از چاه ناچیز است.

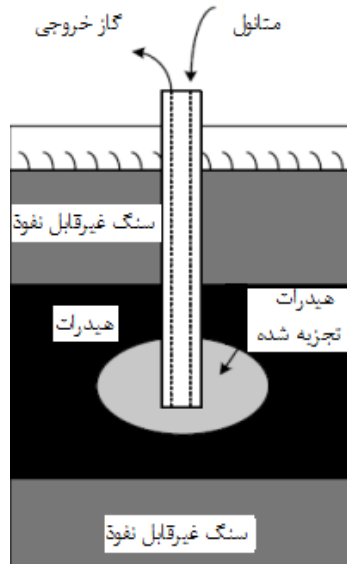


شکل ۳: تولید گاز از مخزن هیدرات با استفاده از روش تحریک حرارتی

روش کاهش فشار همراه با حرارت دیواره چاه بسیار موثر است. در این روش کاهش فشار، فشار سیستم را تا زیر نقطه فشار تشکیل هیدرات در دمای مشخص پایین می‌آوریم. این روش ترکیب روش‌های حرارتی و کاهش فشار می‌باشد که در آن به دیواره چاه حرارت می‌دهند و هزینه اولیه و عملیاتی کاهش می‌یابد.

۲-۳- فرآیند تزریق مواد بازدارنده

با تزریق مواد بازدارنده به منطقه هیدرات شرایط تعادلی هیدرات جابه‌جا می‌شود. شکل شماره ۴ تولید گاز به این روش را نشان می‌دهد. در این روش یک ماده بازدارنده مانند متانول به منطقه هیدرات تزریق می‌شود. که در نتیجه آن تعادل دما-فشار جابه‌جا می‌شود. به دلیل ناپایدار بودن هیدرات در آن دما و فشار در سطح تماس تجزیه می‌شوند. این روش به دلیل هزینه‌های مواد شیمیایی و نیاز به تخلخل مناسب نیز پرهزینه بوده اگرچه نسبت به روش تحریک حرارتی کم هزینه‌تر است. امروزه این فرآیند به دو روش جایگزینی شیمیایی و تزریق شیمیایی تقسیم می‌شود.



شکل ۴: تولید گاز از مخزن هیدرات با استفاده از روش تزریق مواد بازدارنده

۲-۳-۱- جایگزینی شیمیایی

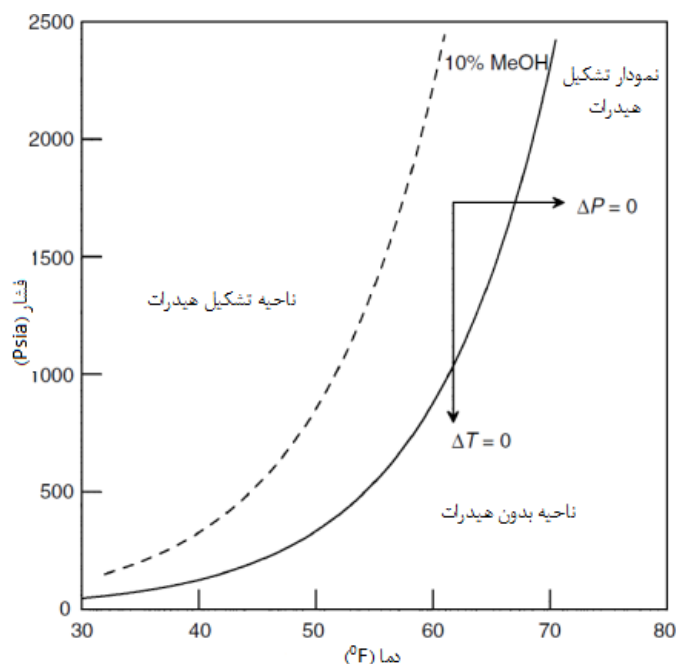
این روش یکی از روش‌های موثری است که در آن گاز کربن دی‌اکسید با متان موجود در هیدرات جایگزین می‌شود. در این روش گاز مضر کربن دی‌اکسید به هیدرات حاوی متان تزریق می‌شود. بنابراین هیدرات کربن دی‌اکسید تشکیل شده و گاز متان بازیابی می‌شود. تشکیل این نوع هیدرات از لحاظ انرژی مطلوب‌تر است. این یک روش بسیار مناسب برای بازیابی ماده با ارزش متان و حذف کربن دی‌اکسید می‌باشد. شرایط عملیاتی دما- فشار بهینه باید محاسبه گردد.

۲-۳-۱- تزریق شیمیایی

متانول، اتیلن گلیکول، نیتروژن و محلول نمک مواد بازدارنده می‌باشند که باعث تغییر شرایط تعادلی می‌شوند. بنابراین تزریق این مواد تجزیه هیدرات را تسریع بخشیده و باعث تولید متان می‌شود. شواهد نشان‌دهنده این است که استفاده از گاز نیتروژن همراه با حرارت موثرتر از روش حرارت به تنهایی است. از بازدارنده‌های مرسوم می‌توان به الکل‌ها (متانول)، گلیکول‌ها (اتیلن گلیکول) و یون‌های نمکی اشاره کرد. از بین این مواد گلیکول‌ها و الکل‌ها بهترین نتایج را نشان داده‌اند. نمک‌ها مشکلات خوردگی دارند و به دلیل فشار بخار پایین بخار نمی‌شوند. دما، فشار، ترکیب درصد و مقدار مواد بازدارنده باید تعیین شود. مواد بازدارنده باید در دمای شبنم آب یا پایین‌تر از آن باشند. استفاده از اتیلن گلیکول هزینه کمتر، حد غلظت ایمن‌تر و ضرر کمتر به محیط‌زیست نسبت به متانول را دارد. همچنین اتیلن گلیکول با بازده بالاتری بازیابی می‌شود. در صورت نبود تسهیلات بازیابی، حجم بالایی از متانول در فرآیند مورد نیاز است که هزینه عملیاتی را بالا می‌برد.

۳- بررسی ترمودینامیکی تجزیه هیدرات

شکل شماره ۵ سه روش گفته شده را روی نمودار فازی نشان می‌دهد. خطوط $\Delta P=0$ و $\Delta T=0$ و ۱۰٪ متانول به ترتیب نشان‌دهنده روش‌های کاهش فشار، تحریک حرارتی و تزریق مواد بازدارنده می‌باشد.



شکل ۵: نمودار فازی سه روش مرسوم تجزیه هیدرات [۷]

این شکل دو اصل مهم را برای تجزیه هیدرات نشان می‌دهد:

- (۱) هیدرات در خارج از محدوده ترمودینامیکی تعادل فازها رخ نمی‌دهد. بنابراین هیدرات به دما، فشار و متانول مناسبی نیاز دارد که در شکل شماره ۵ ناحیه سمت چپ خطوط می‌باشد.
- (۲) با تجزیه شدن هیدرات حتی در دمای ثابت، حرارت از محیط اطراف به هیدرات جریان می‌یابد و باعث سرد شدن می‌شود. نقطه نهایی ذاتی است زیرا مولکول‌های گاز و آب و هیدرات تجزیه شده انرژی بیشتری نسبت به هیدرات تجزیه نشده دارند. بنابراین برای تجزیه هیدرات، انرژی باید به سطح آن برسد.

۴- بررسی مدل‌های ارائه شده

در تمامی فرآیندهای تجزیه هیدرات سه پدیده وجود دارد: (۱) انتقال حرارت به سطح تماس هیدرات-سیال. (۲) سنتیک تجزیه هیدرات. (۳) جریان سیال (گاز و آب) از سطح هیدرات به بیرون. مدل‌ها بر مبنای این سه پدیده در جدول شماره ۱ طبقه‌بندی شده است.

همانطور که از جدول شماره ۱ مشخص است فقط در سال‌های اخیر مدل‌هایی با در نظر گرفتن هر سه پدیده انتقال حرارت، جریان سیال و سنتیک ارائه شده است. ستون سمت چپ جدول مشخص می‌کند که مدل حل دقیق یا تقریبی دارد. از مدل‌های تحلیلی برای تعیین مکانیزم استفاده می‌شود. برای مثال یک مدل تحلیلی (Pooladi-Darvish و Hong) مکانیزمی را پیشنهاد می‌کند که در آن (۱) انتقال حرارت همرفت اهمیت ندارد. (۲) به منظور اهمیت یافتن سنتیک ثابت سرعت سنتیکی باید ۲-۳ درجه کاهش یابد. (۳) جریان سیال هرگز سرعت تجزیه هیدرات را کنترل نمی‌کند. از طرف دیگر انتقال حرارت رسانش این سرعت تجزیه را کنترل می‌کند [۸].

جدول ۱: مدل‌های تجزیه هیدرات از سال ۱۹۸۲

روش حل	سنتیک	جریان سیال		انتقال حرارت		سال	نام مدل
		آب	گاز	همرفت	رسانش		
عددی			*		*	۱۹۸۲	Holder and Angert
عددی		*	*		*	۱۹۸۶	Burshears
عددی	*				*	۱۹۸۹	Jamaludin
تحلیلی			*	*	*	۱۹۸۹	Selim and Sloan
عددی	*	*	*		*	۱۹۹۱	Yousif and Sloan
تحلیلی		*	*	*	*	۱۹۹۷	Makogon
تحلیلی		*	*	*	*	۲۰۰۰	Tsyarkin
عددی	*	*	*	*	*	۲۰۰۲	Masuda
عددی	*	*	*	*	*	۲۰۰۲	Moridis
عددی	*	*	*	*	*	۲۰۰۳	Pooladi-Darvish

به عنوان مثال دیگر Khataniar و همکارانش برای مدل خود چنین فرض‌هایی را داشتند: (۱) به محض کاهش فشار به زیر فشار پایدار هیدرات، فرایند تجزیه آغاز و گاز آزاد شده بلافاصله به ناحیه گاز آزاد در زیر لایه جامد هیدرات انتقال می‌یابد. (۲) تجزیه هیدرات به نرخ کاهش فشار وابسته بوده و از یک مدل سینتیکی درجه اول تبعیت می‌کند. (۳) انبساط سنگ مخزن و آب در زمان تولید گاز ناچیز است. (۴) انتقال حرارت بین مخزن و محیط پیرامون نادیده گرفته می‌شود. (۵) تولید از مخزن از طریق یک چاه واحد که در مرکز آن حفر شده صورت می‌گیرد [۹].

مدل‌های عددی پیچیده‌تر می‌باشند. در این مدل‌ها احتمال وجود خطای زمانی و مکانی می‌باشد. بنابراین این مدل‌ها باید با یک استاندارد مانند اندازه‌گیری فیزیکی یا مدل تحلیلی مقایسه شوند.

در حالت کلی می‌توان نتایج زیر را چکیده مدل‌های اخیر محققان دانست.

- از بین سه روش مرسوم تجزیه هیدرات، روش کاهش فشار اقتصادی‌ترین روش می‌باشد.
- در مخازنی که عمدتاً حاوی گاز آزاد بوده و مرز بالای لایه هیدرات و پایین لایه‌ی گاز آزاد غیر قابل نفوذ باشد، اقتصادی‌ترین حالت برای روش کاهش فشار است.
- نزدیکی به مرز فاز و نیاز به منبع انرژی برای تجزیه هیدرات باعث کنترل سرعت تجزیه و در نتیجه اقتصاد می‌شود. از آنجایی که انتقال حرارت رسانش، تجزیه هیدرات را کنترل می‌کند، هیدراتی که از لحاظ دما و فشار به مرز فاز نزدیکتر و سطح بیشتر (لایه نازک‌تر) داشته باشد برای تجزیه اقتصادی‌تر است.
- غلظت بالای هیدرات موجب کاهش شدید نفوذ موثر می‌شود. بنابراین این ترم محدودکننده ناحیه کاهش فشار است.
- اندازه حفرات فقط در صورتی که کوچک باشند (کمتر از ۱۰۰ nm) مهم است. ولی غلظت نمک بسیار موثر است.
- برای پیاده کردن مدل نیاز به اطلاعات بیشتری داریم. ارزیابی تولید بلند مدت برای تایید مدل مخزن ضروری است. در مقیاس آزمایشگاهی به اطلاعات بیشتری در زمینه‌های نفوذ، رسانش، سنتیک هیدرات و تعیین مرحله کنترل کننده (انتقال حرارت، انتقال جرم و سنتیک) نیازمندیم.

۷- نتیجه‌گیری

سه روش کاهش فشار، تحریک حرارتی و تزریق مواد بازدارنده برای تجزیه هیدرات وجود دارد. روش تحریک حرارتی و تزریق مواد بازدارنده پرهزینه بوده در حالیکه روش کاهش فشار اقتصادی‌تر است. برای افزایش بازده و کاهش هزینه‌ها از روش‌های ترکیبی استفاده می‌شود. روش کاهش فشار برای مخازنی که حاوی گاز آزاد بوده و مرز بالای لایه هیدرات و پایین لایه گاز آزاد غیرقابل نفوذ باشد بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش تزریق مواد بازدارنده شامل دو روش جایگزینی و تزریق شیمیایی می‌باشد. روش جایگزینی یکی از جدیدترین روش‌هایی است که علاوه بر بازیابی متان باعث حذف گاز مضر و ناخواسته کربن دی‌اکسید می‌شود. با تزریق مواد بازدارنده شرایط تعادلی تغییر می‌کند و باعث تجزیه هیدرات در دما و فشار مشخص می‌شود. از بین مواد بازدارنده الکل‌ها (مانند متانول) و گلیکول‌ها (مانند اتیلن گلیکول) بهترین نتایج را نشان داده‌اند. هزینه‌ی اتیلن گلیکول تقریباً ۳ برابر بیشتر از متانول می‌باشد ولی بازیابی متانول سخت‌تر انجام می‌شود. بنابراین باید به میزان متانول لازم برای انجام فرآیند توجه کنیم. با افزایش دبی گاز، فرآیند تزریق اتیلن گلیکول به یک گزینه مناسب تبدیل می‌شود زیرا ماده بازدارنده قابل بازیابی است. افزایش هزینه در فرآیند تزریق متانول برای گاز با حجم بالا به دلیل هزینه ماده اولیه جبرانی است.

مراجع

- [1] Hagoort, J. Sinke, J. Dros, B. Nieuwland, F., "Material Balance Analysis of Faulted and Stratified, Tight Gas Reservoirs", Paper SPE 65179 presented at the SPE European Petroleum Conference held in Paris, France, October, pp.24-25, 2000.
- [2] Makogon, Y.F. Holditch, S.A. Makogon, T.Y., "Natural Gas-Hydrates — A Potential Energy Source for The 21st Century", Petroleum Science and Engineering, Vol.56, pp.14–31, 2007.
- [3] Collett, T.S., "Natural Gas Hydrate as a Potential Energy Source, in M.D. Max, ed., Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments", Boston, Kluwer Academic, p. 123-136, 2000.
- [3] Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc. Publishing, 1998.
- [4] Demirbas, A., "Methane Hydrates as Potential Energy Resource: Part 2 – Methane Production Processes from Gas Hydrates", Energy Conversion and Management, Vol. 51, pp. 1562–1571, 2010.
- [5] Cranganu, C., "In-situ Thermal Stimulation of Gas Hydrates", Petroleum Science and Engineering, Vol. 65, pp. 76-80, 2009.
- [6] Sloan, E.D. Koh, C.A., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition, CRC Press, 2008.
- [8] Hong, H. Pooladi-Darvish, M., "Simulation of Depressurization for Gas Production from Gas Hydrate Reservoirs", Canadian Petroleum Technology, Vol. 34, pp. 39-46, 2005.
- [9] Khataniar, S. Kamath, V.A. Omenihu, S.D. Patil, S.L., "Modeling and Economic Analysis of Gas Production from Hydrates by Depressurization Method", Canadian Journal on Chemical Engineering, Vol. 80, pp. 269-85, 2002.